Photochemische Synthese neuer zinnorganischer Verbindungen mit "aktiven" Gruppen am Zinnatom (I)

Photochemical Synthesis of New Tinorganic Compounds with Active Substituents on Tin Thomas Leonhardt [1], Hans Peter Latscha*

Anorganisch-Chemisches Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 252, D-69120 Heidelberg

Z. Naturforsch. 52 b, 25-29 (1997); eingegangen am 9. November 1995

Photochemically Induced Oxydative Addition Reactions, Dihalogenostannylenes, Aromatic Tin Organyls

By photochemically induced oxidative addition reactions the synthesis of some new tinorganic compounds was achieved. The reaction of dichloro- and diiodotin with 1,2-diiodobenzene (1) induced by ultraviolet radiation led to bis-(1-iodophenyl)diiodotin (2), bis-(1-iodophenyl)dichlorotin (3), 1-iodo-2-(trichlorotin)benzene (4) and 1-iodo-2-(triiodotin)benzene (5). Iodosubstitution at the tin atom was also observed when dichlorotin was used as the starting compound. Analogous experiments with 1,2-dibromobenzene (6) and 1,2-dichloro- (7) gave no products.

1. Photochemische oxidative Additionen an Dihalogenstannylene

Die photochemische Aktivität von Zinn(II)-Verbindungen wird von verschiedenen Autoren beschrieben [2 - 5]. Hudson, Lappert und Lednor berichten über die Bildung von Radikalen bei der Reaktion von stabilen Stannylenen mit UV-Licht:

 $2 \operatorname{SnX}_2 \xrightarrow{h\nu} \operatorname{SnX}_3^{\bullet} + \operatorname{SnX}$

Die Autoren bezeichnen die Reaktion formal als eine Disproportionierung zweier Sn^{II}-Teilchen zu Sn^I und Sn^{III}, wobei die photochemische Aktivität der Zinnverbindung maßgeblich von deren Vorliegen in monomolekularem Zustand abhängt.

Für die oxidative Addition von Dihalogenstannylenen an Alkyl-/Arylhalogenide wird von Lappert *et al.* ein Mechanismus [6] angegeben, in dem ebenfalls SnX₃-Radikale auftreten. Dies veranlaßte uns, photochemische oxidative Additionen von Zinn(II)halogeniden auch an 1,2-Dihalogenaromaten zu versuchen. Als Reaktionspartner wählten wir 1,2-Dihalogenbenzole mit Chlor, Brom und Iod.

1.1 Umsetzungen mit Zinndichlorid

Die Reaktion von 1,2-Diiodbenzol (1) mit Zinn(II)chlorid in Aceton wurde mit verschieden

langen Belichtungszeiten durchgeführt. Bei einer Bestrahlungsdauer von 30 h bei 20°C konnte *Bis-(1-iodphenyl)zinndiiodid* (2) durch chromatographische Aufarbeitung aus dem Reaktionsgemisch in Form farbloser Kristalle (Schmelzpunkt 86°C) isoliert werden. Die Elementaranalyse der Verbindung zeigte starke Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten, die selbst durch sorgfältige Reinigung nicht beseitigt werden konnten. Die Röntgenstrukturanalyse (RSA) dieser Verbindung ergab die in Abb. 2 dargestellte Molekülstruktur.



Abb. 2. Struktur von $(1-IC_6H_4)_2SnI_2$ (2).

Dabei wurden in der Probe Chlor- *und* Iodsubstituierte Zinnatome gefunden, *obwohl* SnCl₂ *eingesetzt worden war!*

Für die beiden Halogenpositionen am Zinn wurde ein geringer, prozentual *unterschiedlicher* Chlor-

0939–5075/97/0100–0025 \$ 06.00 © 1997 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved. K

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. P. Latscha.





anteil ermittelt. Dies bedeutet, daß bei einem Teil der Moleküle im Kristall eine oder beide Positionen durch Chloratome besetzt sind. Anhand dieses Ergebnisses kann die Abweichung der gefundenen Werte der Elementaranalyse von 2 folgendermaßen erklärt werden: Durch die partielle Substitution des Zinns mit Chlor verschieben sich die Massenanteile von C und H zu höheren Werten. Die Summenformel C₁₂H₈Cl₂I₂Sn (entspricht der Verbindung Bis-(1-iodphenyl)zinndichlorid (3)) ergibt folgende Zusammensetzung: C 24,20; H 1,35. Rechnet man den durch die Röntgenstrukturanalyse erhalten prozentualen Anteil an 3 in die Zusammensetzung der Kristallprobe ein, erhält man die gefundenen Werte der Elementaranalyse von 2. Nach einer Belichtungszeit von 15 h konnten durch chromatografische Aufarbeitung aus 3 Fraktionen neue Verbindungen isoliert werden:

Die erste, *1-Iod-2-trichlorstannyl-benzol* (**4**) fällt in Form farbloser, zerfließlicher Kristalle (Schmelzpunkt < -5°C) an. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein THF-Addukt handelt, wobei das THF-Molekül über den Sauerstoff so an das Zinn koordiniert ist, daß insgesamt eine trigonal-bipyramidale Umgebung resultiert (Abb. 3).



Abb. 3. Struktur von $1-IC_6H_4-SnCl_3$ (4).

l-Iodphenyl-zinntriiodid (5) fällt in Form hellgelber Kristallnadeln (Schmelzpunkt 173°C) an.



Bis-(1-iodphenyl)-zinndichlorid (3) bildet ebenfalls farblose Kristalle (Schmelzpunkt 164°C) (Abb. 4). Aus dem Vergleich der Produktmengen, die bei verschiedenen Bestrahlungszeiten erhalten werden, ergibt sich: Die Ausbeute an 2 und 5 nimmt mit der Bestrahlungsdauer zu; umgekehrt nimmt die Ausbeute an 3 ab.

1.2 Umsetzung mit Zinn(II)iodid

Bei der photochemischen Umsetzung von 1 mit Zinn(II)iodid wird 5 in deutlich höheren Ausbeuten als Hauptprodukt der Synthese erhalten. Verbindung 2 konnte aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert werden.

1.3 Umsetzungen von Zinn(II)chlorid und Zinn(II)iodid mit 1,2-Dibrombenzol (6) und 1,2-Dichlorbenzol (7)

Versuche zur Umsetzung von 6 und 7 mit Zinn(II)chlorid und Zinn(II)iodid waren erfolglos.

Die Ergebnisse unserer Versuche belegen, daß die oxidative Addition zweiwertiger Zinnhalogenide an 1 auch photochemisch möglich ist. Aus der Tatsache, daß die am Zinnatom iodsubstituierten Verbindungen auch dann gefunden werden, wenn SnCl₂ eingesetzt wird, schließen wir, daß die Chloratome am Zinn gegen Iod ausgetauscht werden. Es liegt nahe, anzunehmen, daß dieser Reaktionsweg durch Freisetzen von Iod aus dem Aromaten eingeleitet wird. Dafür spricht, daß z.B. ein Cl⁻/I⁻-Austausch am Zinn sehr leicht erfolgt [7 - 9]. Auch die beobachteten geringen Ausbeuten sind so erklärbar: Ein Teil des eingesetzten Aromaten wird offenbar für die Austauschreaktion am Zinn "verbraucht". Je nach Produkt sind pro Mol 1-2 Mol des Edukts 1 erforderlich.

Abb. 4. Struktur von $(1-IC_6H_4)_2SnCl_2$ (3).

2. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Inertgasatmosphäre (Ar, Qualität 4,8) und wasserfreien Bedingungen durchgeführt. Die Lösemittel wurden nach gängigen Verfahren getrocknet und über Molekularsieb bzw. Natrium gelagert. Die NMR-Spektren wurden mit einem 200 MHz-Gerät (Fa. BRUKER) in CDCl₃ aufgenommen, die Röntgenstrukturen mit einem Gerät Typ AED II der Fa. SIEMENS. Für die Umsetzungen wurde ein Photoreaktor mit einem Reaktionsvolumen von 350 ml der Fa. NORMAG mit Umwälzpumpe eingesetzt. Als UV-Quelle diente ein 150W Hg-Mitteldruckstrahler der Fa. HERAEUS-NOBELIGHT (Hauptemissionslinien λ =254 nm, 310 nm, 425 nm).

2.1 Herstellung von Bis-(1-iodphenyl)-zinndiiodid (2)

39,9 g Zinn(II)chlorid (0,211 mol) werden in 350 ml Aceton gelöst, zusammen mit 34,8 g (0,016 mol) **1** in den Photoreaktor gefüllt und so lange gerührt, bis eine klare Lösung vorliegt. Das Reaktionsgemisch wird 30 h belichtet, die Lösung mittels Gasdruck über einen Teflonschlauch in einen Kolben gedrückt und durch eine Umkehrfritte G4 filtriert. Das Filtrat wird eingeengt und über Kieselgel mit einer 2:1-Mischung von CH_2Cl_2/n -Hexan eluiert (Säulengröße 60x1000 mm).

Es wurden drei Fraktionen erhalten. Aus der ersten, farblosen Fraktion konnten nach Einengen Kristalle isoliert werden, die zur Reinigung aus *n*-Hexan umkristallisiert wurden. Wir erhielten 6,2 g (3,8%) einer farblosen Festsubstanz (Schmelzpunkt: 173°C). ¹H-NMR(CDCl₃; 200,132 MHz): 4 Multipletts bei δ = 8,01; 7,73; 7,57 und 7,53 ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃; 75,469 MHz): 6 Peaks bei δ = 147,18(C1, C7), 139,00(C8, C6), 137,84(C5, C9), 132,46(C4, C10), 128,67(C3, C11) und 102,89(C2, C12) ppm. DEPT (CDCl₃; 75,469 MHz): 4 Peaks bei δ = 139,00(C8, C6); 137,84(C5, C9); 132,46(C4, C10) und 128,67(C3, C11) ppm. ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃; 74,631 MHz): -253,5 ppm. UV-VIS: $\lambda_{max.}$ = 242 nm.

	Bis-(1-iodphenyl)zinn- diiodid (2)	Bis-(1-iodphenyl)zinn- dichlorid (3)	1-Iod-2-trichlorstan- nylbenzol (4)
CSD-Nummer	404858	404857	404856
Kristallsystem	monoklin	triklin	rhombisch
Raumgruppe	$P2_1/n$	ΡĪ	Pbca
Kristallgröße (mm)	0,25 x 0,30 x 0,9	0,4 x 0,6 x 0,6	0,6 x 0,7 x 0,8
Z	4	2	8
a	9,285 (6)	8,004 (2)	8,174 (9)
<i>b</i>	15,06 (1)	9,182 (2)	16,49 (2)
c (Å)	12,078 (9)	11,612 (3)	22,28 (2)
α		82,79 (2)	
β (°)	94,54(6)	77,71 (2)	
γ (°)		70,28 (2)	
$V(A^3)$	1683,6	783,6	3003
$\mu (\text{mm}^{-1})$	8,31	5,86	4,27
$d_{r\ddot{O}} (g cm^{-3})$	2,95	2,52	2,21
$\lambda_{MoK/\alpha}^{NO}$ (Å)	0,71069	0,71073	0,7107
Meßbereich (2θ , in [°])	57,5	52,5	56
Meßtemperatur (°C)	25	25	-55
Mögliche Reflexe	4543	3191	
Unabhängige Reflexe	2608		3632
Reflexe mit I > 2,0 σ	2675	2748	3188
Absorptionskorr.	empirisch	empirisch	empirisch
Transmiss.koeff. min.	0,61	0,56	0,541
Transmiss.koeff. max.	1,0	1,0	0,743
Restelektronendichte ($e/Å^3$)	-1,2 bis +1,7	-1,590 bis +1,29	-0,7 bis +0,7
Strukturlösung	Patterson-Fourier	Patterson-Fourier	dir. Methoden
R (%)	5,5	4,7	3,52(1)
$R_{ m w}$ (%)	4,8	4,7	$wR2=8,6^{(2,3)}$
Rechner	Microvax II	Microvax II	PC
Programm	SHELXTL PLUS 4.11/V	SHELXTL PLUS 4.11/V	(SHELXS 86, SHELXL 93)

Tab. I. Kristallstrukturdaten der Verbindungen 2, 3 und 4.

 ${}^{1}R = \sum ||F_{o}| - |F_{c}|| / \sum |F_{o}|; \quad {}^{2}wR2 = \left[\sum w(F_{o}^{2} - F_{c}^{2}) / \sum w(F_{o}^{2})^{2}\right]^{1/2}; \quad {}^{3}Rw = \left[\sum (|F_{o}| - |F_{c}|)^{2} / \sum wF_{o}^{2}\right]^{1/2};$

Elementaranalyse der Probe:

Ber. für $C_{12}H_8I_4Sn(2)$:	C 18,51	H 1,04%,
$(778,5g \text{ mol}^{-1})$ Ber. für C ₁₂ H ₈ Cl ₂ I ₂ Sn(3):	C 24,20	Н 1,35%,
$(595,7g \text{ mol}^{-1})$ Gef.:	C 19,48	H 1,13%.

Kristallstrukturdaten von Bis-(1-Iodphenyl)diiodstannan (**2**) (Röntgenstrukturanalyse durchgeführt von Dr. B. Nuber [10]): siehe Tab. I.

Ausgewählte Bindungslängen (in pm): Sn1-I1 270 (3); Sn1-I2 267 (3); Sn1-C1 217(1); Sn1-C12 213(1); I3-C2 211 (1); I4-C11 209(2).

Ausgewählte Bindungswinkel (in°): I1-Sn1-I2 99,2(1); Sn1-C1-I1 112,2(3); Sn1-C1-I2 106,8(3); Sn1-C12-I1 107,9(4); Sn1-C12-I2 111,0(4); Sn1-C12-C1 118,2(5); C1-C2-I4 118,0(9); C1-C2-Sn1 123,5(9); C11-C12-I3 122(1); C11-C12-Sn1 121(1).

2.2 Wiederholung der Synthese mit kürzerer Belichtungszeit

Der Versuch wurde bei gleichem Ansatz mit einer Belichtungszeit von 15 h wiederholt. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorgenannt. Aus drei Fraktionen konnten Kristalle erhalten werden. Fraktion 1 ergab nur einen einzigen farblosen Kristall, der bei Temperaturen über -10°C zu zerfließen begann. Fraktion 2 lieferte hellgelbe, feine Kristallnadeln und Fraktion 3 farblose, grobe Kristalle.

Fraktion 1: 1-Iod-2-trichlorstannylbenzen, THF-Addukt (**5**): außer der Röntgenstrukturanalyse sind keine Daten verfügbar. Kristallstrukturdaten für 1-Iod-2-trichlorstannylbenzen (THF-Addukt) (**5**) (Röntgenstrukturanalyse durchgeführt von Dr. H. Pritzkow [11]): siehe Tab. I.

Ausgewählte Bindungslängen (in pm):

Sn1-C1 211,5(5); Sn1-Cl 3 231,3(2); Sn1-Cl 1 231,9(2); Sn1-Cl 2 239,2(2); Sn1-O1 235,7(4); I1-C2 210,1(5); O1-C10 143,4(7); O1-C7 145,6(7). Ausgewählte Bindungswinkel (in°):

C1-Sn1-Cl 3 131,80(14); C1-Sn1-Cl 1 113,65(14); Cl 3-Sn1-Cl 1 109,60(9); C1-Sn1-O1 82,4(2); Cl 3-Sn1-O1 83,04(11); Cl 1-Sn1-O1 82,65(11); C1-Sn1-Cl 2 100,65(15); Cl 3-Sn1-Cl 2 95,84(7); Cl 1-Sn1-Cl 2 94,83(7); O1-Sn1-Cl 2 176,69(9); C2-C1-Sn1 124,4(4); C6-C1-Sn1 117,3(3); C10-O1-C7 108,5(4); C10-O1-Sn1 121,1(3); C7-O1-Sn1 124,3(3).

Fraktion 2: 1-Iod-2-triiodstannylbenzen (4): Ausbeute: 2,8 g (entspr. 4,6% d.Th.); Schmelzpunkt: 86°C; ¹H-NMR (CDCl₃; 200,132 MHz): 4 Multipletts bei δ = 7,73; 7,71; 7,54 und 7,18 ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃; 75,469 MHz): 5 Peaks bei δ = 140,4(C6), 135,88(C5), 133,63(C3, C4), 127,85(C2) und 102,2(C1) ppm; DEPT (CDCl₃; 75,469 MHz): 4 Peaks bei δ = 140,4, 135,88, 133,63 und 127,85 ppm; ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃; 74,631 MHz): -776,06 ppm; UV-VIS: λ_{max} = 242 nm, Schulter bei 324 nm; Elementaranalyse gef.(ber.): C: 10,95(10.26)%; H: 0,64(0,57)%; Massenspektrum: *m/z* = 779 (Molpeak).

Fraktion 3: Bis-(1-iodphenyl)-zinndichlorid (**3**): Ausbeute: 7,8 g (entspr. 12,37% d.Th.); Schmelzpunkt: 86°C; ¹H-NMR (CDCl₃; 200,132 MHz): 3 Multipletts bei δ = 7,76; 7,55 und 7,25 ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃; 75,469 MHz): 6 Peaks bei δ = 151,58(C1, C7); 138,64(C6, C8); 137,91(C5, C9); 133,15(C4, C10); 128,93(C3, C11) und 102,87(C1, C12) ppm; DEPT (CDCl₃; 75,469 MHz): 4 Peaks bei δ = 138,64(C6, C8); 137,91(C5, C9); 133,15(C4, C10) und 128,93(C3, C11) ppm; ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃; 74,631 MHz): -130,377 ppm; UV-VIS: $λ_{max} = 242$ nm, Schulter bei 324 nm; Elementaranalyse gef.(ber.): C: 23,96(24,2)%; H: 1,29(1,35)%; Massenspektrum: m/z = 704 (Molpeak).

Kristallstrukturdaten von Bis-(1-Iodphenyl)zinndichlorid (**3**) [10]: siehe Tab. I.

Ausgewählte Bindungslängen (pm):

I1-C12=208(1); I2-C2=210 (1); Cl 1-Sn1=234,0(3); Cl 2-Sn1=233,4(4); Sn1-C1=210(1); Sn1-C7=212(1).

Ausgewählte Bindungswinkel (in°):

Sn1-Cl 1-Cl 2 99,6(1); Sn1-C1-Cl 1 106,3(3); Sn1-C1-Cl 2 109,0(3); Sn1-C7-Cl 1 110,2(3); Sn1-C7-Cl 2 106,1(3); Sn1-C7-Cl 123,1(4); C1-C2-Sn1 122,5(7); C1-C6-Sn1 119,8(7); C2-C1-I2 119,4(7); C2-C3-I2 118,4(7); C7-C8-Sn1 120(1); C11-C12-I1 118,3(8).

- [1] Th. Leonhardt, Dissertation, Universität Heidelberg (1995).
- [2] US-Patent Nr. 3519667, Carlisle Chemical Works (1970).
- [3] J. D. Cotton, C. S. Cundy, D. H. Harris, A. Hudson, M. F. Lappert: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 651 (1974).
- [4] A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, J. Chem.Soc., Dalton Trans. 2369 (1976).
- [5] M. Veith, O. Recktenwald, Z. Naturforsch. 36b, 144 (1981) und 38b 1054 (1983).
- [6] M. J. S. Gyane, M. F. Lappert, S. J. Miles, P. P. Power, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 192, (1978).

- [7] P. Boullay, Ann. Chim. Pys. 34, 337/88; 372 (1827).
- [8] W. Fischer, R. Gewehr, Z. Allg. Aanorg. Chem. 242, 188-92 (1939).
- [9] Gmelin, Handbuch der Anorganischen und Metallorganischen Chemie, Springer-Verlag Berlin 46, Teil C1, 45 (1972).
- [10] Dr. B. Nuber, Anorg. Chem. Inst. Univ. Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 503, D-69120 Heidelberg.
- [11] Dr. H. Pritzkow, Anorg. Chem. Inst. Univ. Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg.